

ランダム反強磁性体  $\text{Fe}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の磁性

北大 応電研 小林 誠  
 勝又 紘一

## § 1. 序

性質の異なる 2 種類以上の磁性体の混晶や、磁性イオン間に何種類もの相互作用が存在するような物質を作った場合、恐らく一番関心が持たれるのはこれらの系における相転移の問題であろう。Random 系特有の秩序相は存在するのか、もし存在するとしたらどのようなものなのかという疑問に対して、今まで数々の理論的<sup>1~3)</sup>、実験的<sup>4~6)</sup> 研究が行われてきた。

我々は上記の理論的研究のうち Oblique-antiferromagnetic (OAF) phase<sup>3)</sup> の場合に当てはまると思われる系  $\text{Fe}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  について帯磁率・磁化過程・比熱等の測定を行い、random 系に特有な新しい秩序相がこの系において出現していると考えられる data を得たので、その実験結果について報告したい。

$\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (FC2),  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (CC2) は今まで非常に良く研究されてきている物質である<sup>7)</sup>。両者とも同じ結晶構造 (monoclinic, C2/m) を持ち、格子定数もほぼ同じなので全濃度領域にわたってよく混ざることが期待される。

FC2, CC2 とともに C 軸にのびる Ferro-chain が反強磁性的に結びついた反強磁性体であり、容易軸方向に磁場をかけてゆくと 2 回のメタ磁性転移をおこす。CC2 の容易軸は b 軸であるが、FC2 の容易軸は ac 面内にあり c 軸から 32° 傾いている ( $\alpha$  軸)。Néel 点は FC2 が 23 K, CC2 が 17.2 K である。

## § 2. 実験結果

## (1) 比熱

Fig. 1 に  $x = 0.452$  における比熱 (格子比熱を含む) を示す。高温側に鋭いピークが見られるがこれは常磁性より反強磁性相への転移を示すものと思われる。この転移点より低温側にもうひとつ小さなピークが現われているが、これは何か別の秩序相への転移を示している。混晶の磁気比熱の面積は CC2 と同程度である。

(2) 相図

比熱及び後に述べる帯磁率の測定より求められた相図を Fig. 2 に示す。○は比熱、●は帯磁率より決定されたもので  $x = 0.000$  は Narath<sup>7)</sup> によるものである。Néel 点の濃度変化は両端の pure な塩の Néel 点を直線で結んだものから大きく下方にはずれ、中間濃度で dip を持っている。Néel 点以下の左右の領域はそれぞれ FC2, CC2 と同じような spin 構造を持つ反強磁性相であり、中間の領域はこれらとは異なる新しい秩序相と考えられる領域である。

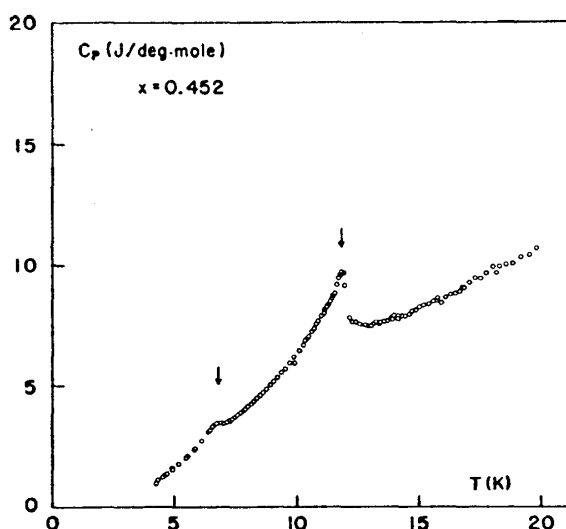


Fig. 1

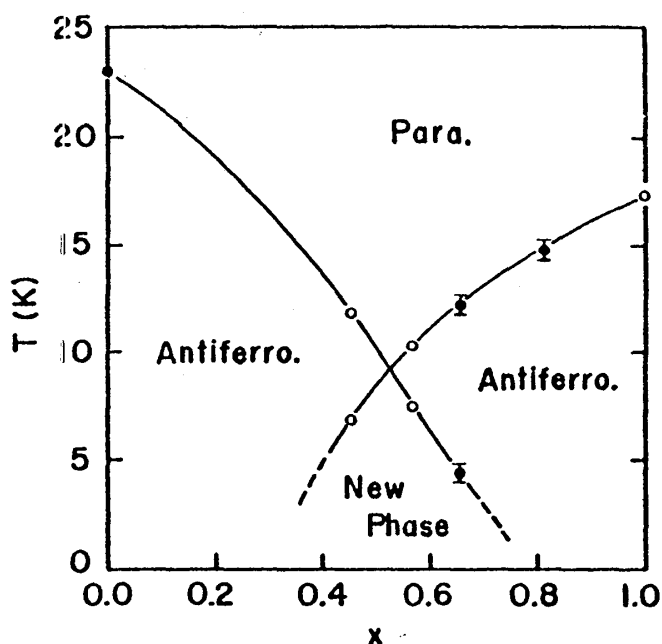


Fig. 2

(3) 帯磁率

Fig. 3 に  $x = 0.452$  における単結晶の  $a^*$ ,  $b$ ,  $c$  軸での帯磁率の温度依存性を示す。矢印が比熱に現われる 2 つのピークの位置であるが、これらは  $a^*$ ,  $c$  及び  $b$  軸での  $d\chi/dT$  最大の位置と良く合っている。このことから高温側、低温側の 2 回の転移は spin 系の  $a^*c$  面内及び  $b$  軸方向成分の凍結にそれぞれ対応していると思われる。以上の比熱、相図及び  $a^*$ ,  $c$  軸の帯磁率は分子場近似を用いた OAF の理論的予想と類似しているが、2 つの転移点の間で  $b$  軸の帯磁率は温度変化し、理論的予想とは異なっている。このことに関して Fig. 4 に  $1/\chi$  の温度依存性を示した。この図から問題の  $b$  軸の温度依存性が高温側の転移点以下で Curie-Weiss 則からはずれていることがわかる。

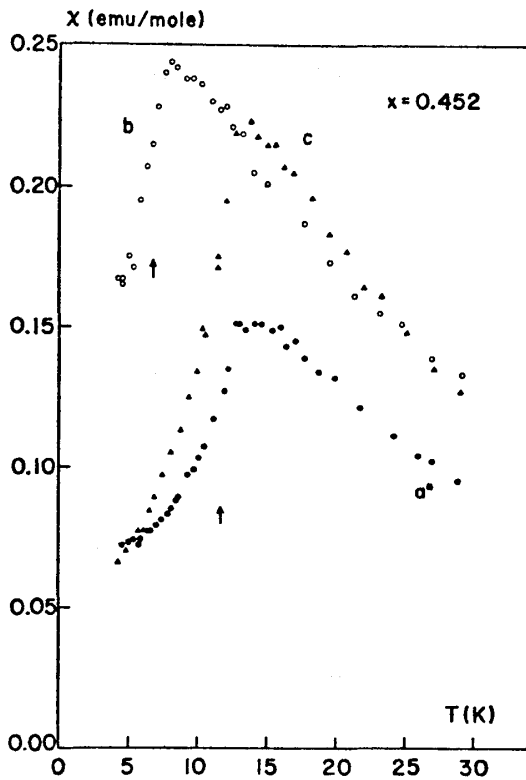


Fig. 3

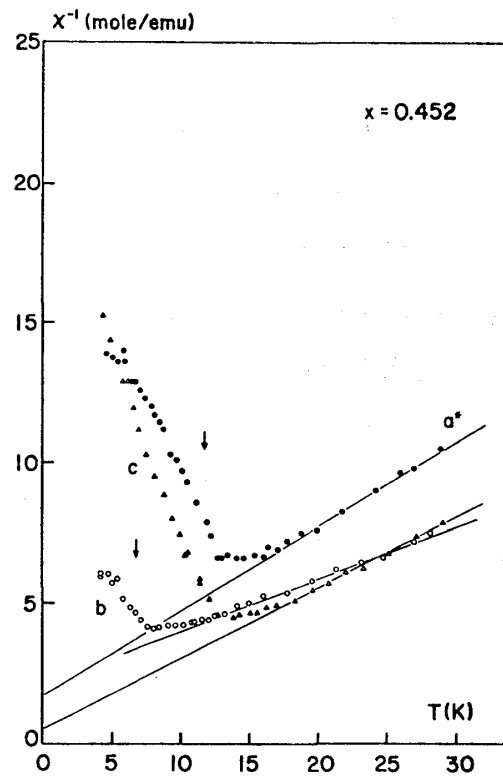


Fig. 4

(4) 磁化過程

Fig. 5 & 6 にそれぞれ  $x = 0.813$ ,  $x = 0.452$  の単結晶の  $M-H$  曲線を示す。Fig. 5 の Co-rich の場合には CC 2 で見られるメタ磁性転移の様子がまだ残っており、この濃度での spin 構造は  $b$  軸方向を容易軸とする反強磁性体に近いものといえる。これに対して Fig. 6 の中間濃度では 3 つの軸に特に目立った差はないものの、どちらかと言えば  $c$  軸方向に spin はそろいやすく、容易軸は 3 軸の中間方向からやや  $c$  軸寄りにあるものと思われる。

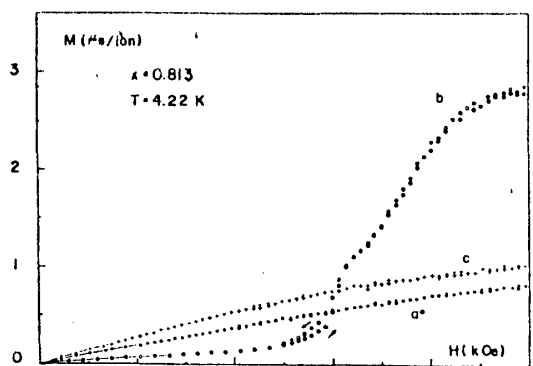


Fig. 5

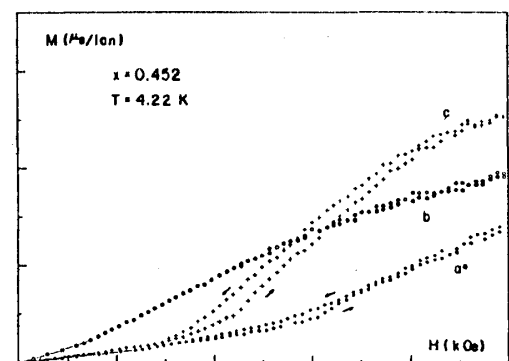


Fig. 6

§ 3. 議論及びまとめ

以上の実験結果から相図の Néel 点以下の Fe-rich, Co-rich の領域はそれぞれ FC2, CC2 と同じ容易軸方向を持つ反強磁性相であり, 中間濃度の領域は 2 つの pure な容易軸の中間方向にのびる軸を容易軸とする傾いた反強磁性相ではないかと考えられる。もちろんこの場合の反強磁性相は 2 つの sublattice で表わせるような単純なものではないだろう。Computer Simulation から予想されているようにそれぞれの spin は容易軸を中心に相当広い角度分布を持って存在していると考えられる。このことは我々の帯磁率の異方性の測定からも予想されている<sup>8)</sup>。

なお、混晶系においては常に 2 相共存の疑いがつきまとう。我々の系では種々の実験結果から 2 相共存の可能性は非常に考えにくいだが、まだ完全に否定されたわけではない。<sup>59</sup> Co の NMR, 遠赤外吸収などにより確めることを計画している。

最後に、比熱測定でお世話になった北大理 都福仁、佐藤敏和の両氏に感謝する。

参 考 文 献

- 1) F. Matsubara & M. Sakata: Progr. theor. Phys. **55** (1976) 672.  
S. Katsura: Progr. theor. Phys. **55** (1976) 1049.  
S. Katsura: Progr. theor. Phys. **58** (1977) 434.  
M. Sakata, F. Matsubara, Y. Abe & S. Katsura: J. Phys. C **10** (1977) 2887.
- 2) Y. Ueno & T. Oguchi: J. Phys. Soc. Japan **40** (1976) 1513.  
T. Oguchi & Y. Ueno: J. Phys. Soc. Japan **41** (1976) 1123.  
T. Oguchi & Y. Ueno: J. Phys. Soc. Japan **43** (1977) 406.  
T. Oguchi & Y. Ueno: J. Phys. Soc. Japan **43** (1977) 764.
- 3) F. Matsubara & S. Inawashiro: J. Phys. Soc. Japan **42** (1977) 1529.  
S. Inawashiro, T. Togawa & R. Kurosaka: preprint.
- 4) K. Adachi, K. Sato, M. Matsuura & M. Ohashi: J. Phys. Soc. Japan **29** (1970) 323.  
P. Panissod, G. Krill, M. Lahrichi & M. F. Lapierre: Phys. Letters **59A** (1976) 221.
- 5) K. Takeda, M. Matsuura & T. Haseda: J. Phys. Soc. Japan **29** (1970) 885.
- 6) H. A. Obermayer et al.: Solid State Commun. **12** (1973) 779.  
L. Bevaart et al.: Solid State Commun. **25** (1978) 539. 等々.
- 7) For details, see the references cited in K. Katsumata: J. Phys. Soc. Japan **39** (1975) 42.
- 8) M. Kobayashi & K. Katsumata: J. Phys. Soc. Japan **45** (1978) No. 2 (to be published).